

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公告

## ⑫特許公報(B2)

昭55-27576

⑬Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和55年(1980)7月22日

C 08 L 51/00

6958-4 J

発明の数 1

(全18頁)

1

2

⑯多段逐次生成重合体よりなる低ヘイズ耐衝撃性組成物

⑰特 願 昭47-109811

⑱出 願 昭47(1972)11月1日

公 開 昭48-55233

⑲昭48(1973)8月3日

優先権主張 ⑳1971年11月5日㉑米国(US)

㉒196194

⑳発 明 者 フレードリック・ハンマン・オー 10  
エンス

アメリカ合衆国ニュージャージー

州ウイリングボロ・ヘウレット・

レーン68番地

㉓出 願 人 ローム・アンド・ハース・カンパ 15  
ニー

アメリカ合衆国ペンシルバニア州

フィラデルフィア・インデペンデ

ンス・モール・ウエスト(番地な

し)

㉔代 理 人 弁理士 塩崎正広

## ㉕特許請求の範囲

1 アルキル基が1-4個の炭素原子を有するアルキルメタアクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた単量体を重合させた硬質熱可塑性重合体、又は前記単量体の少なくとも一種の50重量%以上とこれと共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体の少なくとも一種との共重合体の形の硬質熱可塑性重合体約10-96重量%と、下記多段階重合体約90-4重量%とのブレンドよりなる熱可塑性組成物、但し該多段階重合体は、

(A) 前記硬質熱可塑性重合体用の少なくとも1種の単量体70-100重量%、他の共重合性単量体30-0重量%よりなる単量体混合物を重

合せしめて得られた25℃以上のガラス転移温度を有するエラストマーでない比較的硬質の第一段階、

(B) 第一段階に含まれる生成物の存在下に、ブタジエン、置換ブタジエン、アルキル基が1-8個の炭素原子を有するアルキルアクリレートもしくはその混合物50-99.9重量%、共重合性のモノエチレン性不飽和単量体0-49.9重量%、共重合性の多官能、架橋性単量体0-5.0重量%およびアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸もしくはフマル酸から選ばれた酸のアリル、メタリルもしくはクロチルエステルから選ばれた共重合性グラフト結合性単量体0.05-5.0重量%からなる単量体混合物を重合せしめて得られた中間のエラストマー段階、該エラストマー段階重合体は、第一段階に含まれる生成物の存在することなく単量体を重合せしめると25℃又はそれ以下のガラス転移温度を示すものであり、

20 (C) 上記第一段階および中間段階に含まれる生成物の存在下に、前記硬質熱可塑性重合体用の少くとも一つの単量体70-100重量%、他の共重合性単量体30-0重量%よりなる単量体混合物を重合せしめて得られた最終段階、但し該最終段階重合体は、第一段階および中間段階に含まれる生成物が存在することなく単量体を重合せしめると25℃以上のガラス転移温度を示すものの3段階重合体組成物、又は同重合体組成物に前記単量体と同一又は異なる単量体を、異なる割合で重合して得られた硬質又はエラストマー重合体を第一段階、中間段階又は最終段階として、互に交互に位置づけられる態様で附加してなる多段階重合体組成物。

## 発明の詳細な説明

本発明は硬質熱可塑性重合体組成物に関する。これらの組成物は、その優れた性質のバランスから使用される。これら熱可塑性物質は、硬いので

3

製造、加工、輸送及び使用の間に設損を受けやすい。鋭い、高速の衝撃の耐性を与えるためにエラストマー物質がこれら硬質熱可塑性組成物に添加されうことは公知である。これらエラストマーは一般に熱可塑性物質中に不連続相を与え、耐衝撃性を事実上改良するけれどもしばしば透明及び色の如き光学的性質に有害な影響を与える。エラストマー粒子の大きさが制御され及び／又は、エラストマー相及び硬質熱可塑性プラスチック相の屈折率が合致されても最終生成物中に明らかなヘイズ(haze)水準が存続する。このヘイズ効果は湿分、低・高温曝露及びストレスの影響(ストレス白化)によつて増大する。光学的に清澄に表われる物質でも湿気及び／又は低・高温に曝すと又はストレスをうけるとヘイズが進む。ヘイズは白化(whiteness)として表われ、これは試験によると単にその表面のみならず物質の全体に生ずることが見出されている。白化は湿分、高温又はストレスに連続曝露すると熱可塑性プラスチックが不透明になるまで増加する。遂にはヒビわれを生じ物質は破壊される。粒子の大きさ及び／又は屈折率が制御されていない物質の場合には即ち半透明又は不透明物質では変性熱可塑性プラスチックの色は湿分又は低・高温曝露又はストレスをうけることによつて変化する。シュミット(Schmitt) 25の米国特許第3455544号(1969.5.20発行)参照。

本発明は、(A)ヘイズ及び特に永久ストレス白化及び温度によるヘイズの改良された耐性を有し、これらの改良された性質からグレージング (glazing) 物質として特に有用である透明及び半透明の耐衝撃性熱成形性組成物質及び(B)永久ストレス白化及び温度による色変に対する改良された耐性を有する半透明及び不透明耐衝撃性熱成形性組成物に関する。本発明はモールド、押出、キヤスト等でシート、製品の形の熱可塑性プラスチック組成物にされる組成物に関する。

熱可塑性組成物は、炭素原子1ないし4を有するアルキル基のアルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びこれらの組合せから選択された単量体の硬質熱可塑性重合体又は少くとも一つのこれらの単量体の30重量パーセント以上及び少くとも一つの他の共重合性モノエチレン性不飽和単

4

量体の重合体を約10ないし96重量パーセント及び(A)前記硬質熱可塑性重合体用の少なくとも1種の単量体70~100重量%、他の共重合性単量体30~0重量%よりなる単量体混合物を重合せしめて得られた25℃以上のガラス転移温度を有するエラストマーでない比較的硬質の第一段階、(B)第一段階に含まれる生成物の存在下に、ブタジエン、置換ブタジエン、アルキルアクリレートのアルキル基が炭素原子1ないし8を有するアルキルアクリレート又はそれらの混合物50ないし99.9重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体0ないし49.9重量パーセント、共重合性多官能・架橋性単量体0ないし5.0重量パーセント及び $\alpha$ ,  $\beta$ 不飽和カルボン酸又はジ酸のアリル、メタリル又はクロチルエステルである共重合性、グラフト性単量体0.05ないし5.0重量パーセントよりなる単量体混合物から重合された中間エラストマー段階で該エラストマー段階はもし第一段階を含む生成物の不存在下において単量体が重合されると25℃又はそれ以下のガラス転移温度を示すことでさらに特徴づけられている；及び(C)第一及び中間段階を含む生成物の存在下に上記硬質熱可塑性重合体に述べた単量体の単量体混合物から重合された最終の比較的硬質の段階、その最終段階はもし単量体が第一及び中間段階を含む生成物の不存在下に重合されると25℃以上のガラス転移温度を示すことでさらに特徴づけられる：——(A), (B), (C)によつて特徴づけられる多段階製造重合体約90ないし4重量パーセントのブレンドよりなる。望ましくは、多段階重合体が第一段階(A)が重量で10ないし40パーセント望ましくは20ないし40パーセント、第二中間段階(B)が20ないし60パーセント、望ましくは30ないし50及び最終段階(C)が10ないし70パーセント、望ましくは20ないし50の範囲にその段階が存在する三段階組成物である。パーセントはすべて三段階重合体の全重量を基準にして

いる。  
アルキルアクリレート70%以上を含有する単量体混合物から重合されたエラストマー段階を含む。

本発明の透明及び半透明組成物は少くとも170000 psiの弾性率(modulus of elasticity)、耐衝撃性、白色光の良透過性、

5

湿分、ストレス、温度変化による永久ヘイズ耐性に特徴づけられているので優れたグレーシング (glazing) 物質である。

マイヤー (Myers) 等の特願昭45-120560号 (1970年12月28日出願) はビニル・ハラ 5  
イド重合体の変性剤である三段、逐次製造重合体を開示し特許請求の範囲としている。本特許出願はビニルハライド重合体でない硬質熱可塑性プラスチックのブレンドからなる耐衝撃性、熱成形性組成物及び本明細書に記した多段、逐次製造重合 10  
体を指向するものである。

グリフィン (Griffin) は米国特許第 3450796号 (1969.6.17) で兩段階か乳化で製造されており、その上にエラストマー段階が重合される硬質熱可塑性プラスチック第 15  
一段階を有する重合体を開示している。硬質熱可塑性重合体は次いで乳化製造2段階重合体の存在において懸濁重合によつて形成される。本発明の実施において、少くとも10重量パーセントの硬質最終段階を有する逐次製造重合体の熱可塑性重 20  
合体との機械的ブレンドによつて製造された組成物及び少くとも10重量パーセントの硬質最終段階を有する逐次製造重合体の存在下において単量体を重合した熱可塑性重合体を形成して製造した重合体組成物の両者は二段、逐次製造した最終エ 25  
ラストマー段階を有する重合体の懸濁中で単量体を重合して熱可塑性重合体を形成して製造した組成物に比較して、改良された耐衝撃性、永久ストレス白化耐性を示すことが見出されている。

本発明の組成物はオーエンス (Owens) の開示 30  
し特許請求している「ソフト (Soft)」第一段階を有する重合体の改良である。オーエンスにより特願昭45-120560号 (1970年12月28日出願) に開示されている重合体は、浸漬又は高湿度に曝すことによる水への曝露及びウエザ 35  
リングによる色及び/又は透明度及び耐衝撃性を保持する硬質熱可塑性プラスチックであるが、これらの物質は低・高温で及びストレスをうけてヘイズ値の増大を示す。かかるヘイズ値の増大は清澄物質特にグレーシング物質に好ましくなく及び 40  
かかる物質の色の均一性に変化を起すので半透明又は不透明物質において好ましくない。本発明の組成物は、多段、逐次製造重合体を含むので、「ソフト」第一段階を有する先行重合体の

6

利点・即ち耐衝撃性の良い保持及びウエザリング及び/又は水への曝露で低ヘイズを有し、さらに低・高温及びストレスをうけたときに低ヘイズ値を示す透明物質及び低・高温及びストレスをうけたときによい色の均一性を有する半透明又は不透明物質に利点を有する。かかる多段階、逐次製造重合物がこれらの利点を有する理由は完全には明かではない。しかしそれは相の附着がかかる系において増大され、この増大された附着が「ミクロボイド (microvoids)」の形成を妨げると理論づけられる。さもないと、これは永久ヘイズの結果となり、及びヒビ割れの生成を殖し、逐には物質の破壊に導くであろう。多段階、逐次製造重合体において「ミクロボイド」は重合体がストレスをうけ及びストレスが除かれたときに形成されず永久ヘイズを生じない結果となる。本発明の多段階、逐次製造重合体において、中間段階の層が硬質の第一段階コア (core) をとりまき、又は殆んど取り巻き、最終段階の層が中間段階を取り巻き又は殆んど取り巻いて層間の附着水準が得られる層となつた球状 (ball) を与えること、及び層が相互に密接に附着していると「ミクロボイド」の生成はストレス又は温度変化の過程で及ぼされるより多くのエネルギーを要求すると理論づけられる。かかる説明及び理論的考慮は本発明の一部を構成するものではなく又これらの範囲を束縛するものと考えるべきではない。

本発明の重合体は多段、逐次製造重合体を製造する公知技術、例えば予め形成された重合生成物の存在下に次後の単量体の混合物を乳化重合することによつて製造することができる。本明細書中の「逐次乳化重合した」又は「逐次乳化重合生成」なる語は水性分散又はエマルジョン中で、連続的に充填された単量体が、先行した充填単量体の重合によつて製造され予め形成されたラテックス及び段階の上又は存在下に重合されて製造された重合体 (この語には単一重合体と同じく共重合体も含まれる) を意味する。この形式の重合において引続く段階は先行の段階と接して及び均密に組合さつている。かように、本発明の逐次製造重合体は全粒子含量が第一段階の重合の完了の際と事実上一定している工程によつてなされる。即ち新しい即加及び別の粒子は第一段階粒子の形成後は避けられる。

7

重合は触媒の存在下に行われ、連鎖移動剤として動く重合調整剤を含有しうる。逐次製造重合体の最終粒子大きさは10.0ないし300nm.の範囲に変わりうる。望ましくは160ないし280nm.の範囲である。

使用される乳化剤の種類及び量は中間段階ラテックス粒子の粒子大きさを制御する。乳化重合に通常用いられる石鹼の大部分は所望の結果を与えるに必要な最少量を使用するように充分注意されて満足に使用され、重合体は凝固(coagulation)によつて分離される。もしラテックスが噴霧乾燥(spray drying)によつて分離されると乳化剤の選択はそれが重合体とともに残留するのでより精密となる。

乳化剤の量は望ましくは全段階に充填される重合性単量体量を基準にして重量で1%以下望ましくは0.1ないし0.6%である。有用な乳化剤には通常石鹼、ソジウム、ドデシルベンゼンスルホネート、アルキルフェノキシポリエチレンスルホネート、ソジウムラウリルサルフェート、長鎖アミン塩、長鎖カルボン酸及びスルホン酸の塩等の如きアルキルベンゼンスルホネートが含まれる。一般に乳化剤はアルカリ金属及びアンモニウムカルボキシレート基、サルフェート半エステル基、スルホネート基、ホスフェート部分エステル基等の如き高度極性可溶性基と結合した炭素原子8-22の炭化水素基を含有する化合物である。

各段階の重合媒質は熱的に又は酸化還元(又はレドックス)反応で活性化される適当な遊離ラジカル発生重合開始剤の有効量を含有する。望ましい開始剤は過硫酸塩の如き熱的に活性化されるものであり、これらは最少の無機残留物を残すからである。しかしレドックス開始剤も使用される。適当な油溶性、水溶性開始剤の例はクメンヒドロペルオキシド-ソジウム、メタピサルファイト、ジイソプロピルベンゼン、ヒドロペルオキシド-ソジウム、ホルムアルデヒドスルホキシレート、*t*-ブチルパーアセテート-ソジウム、ヒドロサルファイト、クメンヒドロペルオキシド-ソジウム、ホルムアルデヒドスルホキシレート等の組合せである。水溶性レドックス開始剤も又使用されうる；開始剤の組合せはソジウムパーサルファイト-ソジウムヒドロサルファイト、ボタシウムパーサルファイト-ソジウムホルム

8

アルデヒドスルホキシレート等である。

多段逐次乳化重合は約0℃ないし125℃の範囲の温度で行われ、30℃ないし95℃が望ましい。重合媒質は公知の実施によつて、*t*-ブチルメルカプタン、*sec*-ブチルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン等の如き連鎖移動剤を特に所望のときには低級アルキルメタクリレート含有段階の分子量を制限するのに含有し得る。遊離ラジカル開始剤は有効量使用され、これは単量体、温度及び添加方法によつて変るがしかし一般には開始剤の量は単量体の充填量を基準にして各重合、段階において重量で約0.001ないし2%で変るが全段階中の単量体の全量を基準にして重量で約5%を超えるべきではない。

さらに重合後組成物に、メチル又はフェニルサリシレートの如き光安定剤、ヒドロキノン又はアミン型のゴム老化防止剤の如き酸化防止剤、充填剤、着色物質等がこの分野で良く知られているように添加される。

本方法の第一段階は炭素原子1ないし4望ましくは炭素原子1を有するアルキル基のアルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びそれらの組合せからなる群から選択された単量体70ないし100重量パーセント、他の共重合性モノエチレン性不飽和単量体0ないし30重量パーセント、共重合性多官能架橋性単量体0ないし10重量パーセント及び $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はジ酸のアリル、メタリル又はクロチルエステルの如き共重合性グラフト単量体0ないし10重量パーセントの混合物の重合生成物である。適当なアルキルメタクリレートの例には望ましいものであるメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート等が含まれる。置換スチレンの適当な例は $\alpha$ -メチルスチレン、モノクロロスチレン、*t*-ブチルスチレン等である。第一段階単量体混合物はアルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル又はこれらの組合せ85ないし99.9重量パーセント、他の共重合性モノエチレン性不飽和単量体0.1ないし15重量パーセント、架橋性単量体0.05ないし5.0重量パーセント又はグラフト性単量体0.05ないし

9

5.0 重量パーセントを有しうる。

この第一段階で形成される重合体は25℃以上望ましくは60℃又はそれ以上のガラス転移温度を有さねばならない。ガラス転移温度及びその測定はポリマー・ハンドブック(Polymer Handbook) バンドラツプ(Bandrup)等、インターサイエンス・パブリッシャー・ディビジョン・オブ・ジエー・ウィリー・アンド・サン・インコーポレーテッド(Interscience Publishers, Div. of J. Wiley and Sons, Inc.) (1966), P. III-61-III-63; モノメリック・アクリリック・エステルズ(Monomeric Acrylic Esters)、リドル(Riddle)、レインホルド・パブリッシング・コーポレーション(Reinhold Publishing Corporation) (1954), pp 58~64及びテュー・ジー・フォックス(T.G. Fox), 'ビュレチン・オブ・アメリカン・フィジックス・ソサエティ(Bull. Am. Physios Soc.)' 1巻、版3, p. 123 (1956)で明らかな如くこの分野 20 においてよく知られている。

透明グレージング物質用に望ましい第一段階はメチルメタクリレート100重量パーセントから重合される。適当な系の典型的第一段階はアルキルメタクリレート99.5ないし98重量パーセント及び共重合性多官能架橋性単量体0.5ないし 2.0 重量パーセントから重合される。すべてがアクリル性である系の他の典型的第一段階はアルキルメタクリレート70ないし95重量パーセント及び共重合性モノエチレン性不飽和単量体5ない 30 し30重量パーセントから重合される。他の典型的第一段階はアルキルメタクリレート70ないし95重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体5ないし30重量パーセント及び共重合性多官能架橋性単量体0.5ないし2.0重量パーセントから重合される。最後の一典型的第一段階はアルキルメタクリレート98ないし99.8重量パーセント及び共重合性 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はジ酸のアリル、メタリル又はクロチルエステル望ましくはアリルメタクリレート又はジアリ 40 ルマレートの0.2ないし2.0重量パーセントから重合される。

'共重合性モノエチレン性不飽和単量体'なる語は本分野でよく知られ、特許第3224996号;

10

第3284399号;第3284545号;  
第3288886号;第3424823号;  
第3485775号及び第3536788号によつて明らかな如く明瞭なものとして認識されている単量体の群をさす。これらの単量体は低級アルキルアクリレート及びメタクリレート、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、ヒドロキシ低級アルキルアクリレート、ヒドロキシ低級アルキルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等の如きアクリル性モノマーでありうる。

'多官能架橋性単量体'なる語は又よく知られており明瞭なものとして認められている群をなす。明細書及び特許請求の範囲に用いられているように '多官能 架橋性単量体' はジ官能又はビ官能架橋性単量体、即ち二つ以上の反応性又は官能基を含有する架橋性単量体同様二つの反応性又は官能基を含有する単量体を含む。この単量体はそれが存在している特定重合段階を均一に架橋する能力を有するものである。アルキルメタクリレート含有第一段階の場合にはこの能力を有する架橋性単量体は重合反応において平等に結合し、及び反応の完了の程度には無関係なものである。換言すれば、その消費割合は、主単量体、アルキルメタクリレートと事実上同じである、主にアルキルメタクリレートを含む第一段階の架橋性単量体としてはエチレングリコールジメタクリレート; 1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート; 1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、及びプロピレングリコールジメタクリレートの如きアルキレングリコールジメタクリレートの使用が望ましい; 主にスチレン又は置換スチレンを含有する第一段階には望ましい架橋単量体はシビニルベンゼン又はトリビニルベンゼンの如きポリビニルベンゼンであり; 主にアクリロニトリルを含有する第一段階ではエチレングリコールジアクリレート、1, 3-又は1, 4-ブチレングリコールジアクリレート等の如きアルキレングリコールジアクリレートが望ましい; 単量体の混合物の場合には架橋剤の混合物が望ましい。

第一段階及び/又は逐次生成重合体の次の段階はグラフト性単量体を含有する単量体混合物から重合されうる。これらのグラフト性単量体には共重合性の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はジ酸のア

11

リル、メタリル又はクロチルエステルよりなる。望ましいグラフト性単量体はアクリル酸；メタクリル酸、マレイン酸及びフマル酸のアリルエステルである、他の適当なグラフト化剤はオーエンス (Owens) の特許願昭45-120560号 (1970年12月28日出願) によつて開示されている。

グラフト化剤の重要な特性は不飽和基の単量体のエステル部分に対する関係である。エステルの共轭不飽和酸の部分ではそれが使用される特定段階の重合におけるアリル、メタリル又はクロチル基よりはるかに早く反応しこの段階に化学的に結合する。このようにアリル、メタリル又はクロチル基の実質上の部分は次の段階の重合の間、反応に有効に存在して、2段階の間にグラフト結合を与

える。グラフト化剤の存在しないときでもある種のグラフト又は他の架橋が段階の間の附着の上昇を与える。しかし、多くてもこれは後段の重合体の約5ないし7%が前段に附着し一般には事実上より少ない。上述のようにグラフト化剤の使用は、次段階の約5%ないし95%以上の附着が得られる。附着に影響する要因には、架橋剤の量、グラフト化剤の量(これはある程度架橋剤として使用する)段階の相対量及び段階の分子量がある。本発明の25目的のために架橋剤及びグラフト化剤の相対割合はエラストマー段階への第三段階の附着が少くとも20%を与えるように調整されねばならない。一般には約0.5%のグラフト化剤はこの最少量の附着を与える。本発明の望ましい実施においては30(B)段階及び(C)段階の間の附着量は約75-100%の範囲にあるべきである。

第二段階においてブタジエン、置換ブタジエン又はアルキルアクリレート及び他の共単量体は、もしあれば、第一段階生成物の存在下に重合され35る。この第二段階重合は上及び/又は内で物理的に絡まつて及び少くとも一部は第一段重合によつて生成した硬質重合体と化学的に結合してエラストマー重合体段階を形成する。第二段階の間追加の開始剤は添加されうるが、しかし事実上新しい40追加の別の粒子は生成されない。

この第二段階はブタジエン、置換ブタジエン、そのアルキル基が炭素原子1ないし8望ましくは1ないし4を有するアルキルアクリレート又はこ

12

れらの組合せ50ないし99.9重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体0ないし49.9重量パーセント、共重合性グラフト性単量体0.1ないし5.0重量パーセント及び共重合性加橋性単量体0ないし5.0重量パーセントの混合物の重合生成物である。この第二段階単量体混合物はブタジエン、置換ブタジエン、アルキルアクリレート又はその混合物70ないし99.5重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体0.5ないし30重量パーセント、架橋剤0.05ないし5.0重量パーセント又はグラフト化剤0.05ないし5.0重量パーセントを有し得る。望ましくは第二段階はアルキルアクリレート、望ましくはブチルアクリレート、及び/又はブタジエン70ないし99.5重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体望ましくはスチレン10ないし25重量パーセント及びグラフト化剤望ましくはアリルメタクリレート又はジアリルマレート0.5ないし5.0重量パーセントの単量体混合物の重合生成物である。重量パーセントは第二段階単量体混合物の全重量を基準にしている。

第二段階の適当なアルキルアクリレートはアルキル基中に炭素原子1ないし8、望ましくは1ないし4を有するものである。アルキル基は直鎖又は分枝鎖でありうるが望ましくは直鎖である。望ましいアルキルアクリレートはn-ブチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート及びイソブチルアクリレートである。望ましい置換ブタジエンはイソブレン、クロロブレン及び2,3-ジメチルブタジエンである。本段階のエラストマーは25℃又はそれ以下のガラス転移温度を有するものである。望ましくは10℃以下のガラス転移温度を有するこれらのエラストマーであり、最も望ましくは-10℃以下のガラス転移温度を有するこれらのエラストマーである。これら記載したガラス転移温度は変性剤のエラストマー部分にのみを指し、エラストマーの粒子上又はその中に物理的又は化学的に附着した引続く段階又は他の重合体を含んでいないし又その単量体が他の重合生成物の不存在下に反応させられたときのエラストマーを特徴づける温度である。

共重合性架橋性単量体はエラストマー段階を均一に架橋する能力を有するものである。主にアル



13

キルアクリレートを含有するエラストマー段階に望ましい架橋性単量体はエチレングリコールジアクリレート、1, 2-又は1, 3-プロピレングリコールジアクリレート及び1, 3-又は1, 4-ブチレングリコールジアクリレートの如きアルキレングリコールジアクリレートである。主にブタジエン又はブタジエン及びブチレンの重合体のエラストマー段階は望ましい架橋剤としてジビニルベンゼン及びトリビニルベンゼンの如きポリビニルベンゼンを有する。アルキルアクリレート、10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 10540 10545 10550 10555 10560 10565 10570 10575 10580 10585 10590 10595 10600 10605 10610 10615 10620 10625 10630 10635 10640 10645 10650 10655 10660 10665 10670 10675 10680 10685 10690 10695 10700 10705 10710 10715 10720 10725 10730 10735 10740 10745 10750 10755 10760 10765 10770 10775 10780 10785 10790 10795 10800 10805 10810 10815 10820 10825 10830 10835 10840 10845 10850 10855 10860 10865 10870 10875 10880 10885 10890 10895 10900 10905 10910 10915 10920 10925 10930 10935 10940 10945 10950 10955 10960 10965 10970 10975 10980 10985 10990 10995 11000 11005 11010 11015 11020 11025 11030 11035 11040 11045 11050 11055 11060 11065 11070 11075 11080 11085 11090 11095 11100 11105 11110 11115 11120 11125 11130 11135 11140 11145 11150 11155 11160 11165 11170 11175 11180 11185 11190 11195 11200 11205 11210 11215 11220 11225 11230 11235 11240 11245 11250 11255 11260 11265 11270 11275 11280 11285 11290 11295 11300 11305 11310 11315 11320 11325 11330 11335 11340 11345 11350 11355 11360 11365 11370 11375 11380 11385 11390 11395 11400 11405 11410 11415 11420 11425 11430 11435 11440 11445 11450 11455 11460 11465 11470 11475 11480 11485 11490 11495 11500 11505 11510 11515 11520 11525 11530 11535 11540 11545 11550 11555 11560 11565 11570 11575 11580 11585 11590 11595 11600 11605 11610 11615 11620 11625 11630 11635 11640 11645 11650 11655 11660 11665 11670 11675 11680 11685 11690 11695 11700 11705 11710 11715 11720 11725 11730 11735 11740 11745 11750 11755 11760 11765 11770 11775 11780 11785 11790 11795 11800 11805 11810 11815 11820 11825 11830 11835 11840 11845 11850 11855 11860 11865 11870 11875 11880 11885 11890 11895 11900 11905 11910 11915 11920 11925 11930 11935

15

0ないし30重量パーセント及び共重合性多官能架橋性単量体0ないし10重量パーセントの混合物の重合生成物である。これら単量体のすべては第一段階の生成に適當であると記述したものである。最終硬質段階単量体混合物はアルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル又はそれらの組合せ85ないし99.9重量パーセント、他の共重合性モノエチレン性不飽和単量体0.1ないし15重量パーセント又は架橋剤0.05ないし5.0重量パーセントを有する。一般には最終硬質段階は多官能架橋単量体及び／又はメルカプタン、ポリメルカプタン及びポリハロゲン化合物を含む連鎖移動剤の添加を除いては硬質熱可塑性プラスチックの組成と同じ組成を有する。一般にはしかし最終又は第一硬質段階は硬質熱可塑性プラスチックと同じ単量体から重合されることが必要でなく又特定の硬質段階そのものも同じ単量体から重合される必要もない。全アクリル系の最終段階に使用されるC<sub>1</sub>ないしC<sub>4</sub>アルキルメタクリレートにはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート等が含まれる。適当なアルキルアクリレートはアルキル基に炭素原子ないし4を有するものである。エチルアクリレートはこの段階に望ましいアルキルアクリレートである。全アクリル系の望ましい最終段階はメチルメタクリレート90ないし99.5重量パーセント及びアルキルアクリレート0.5ないし10重量パーセントである。最終又は硬質段階の性質の重要な制限はそのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)である。最終段階のT<sub>g</sub>は25℃以上、望ましくは50℃又はそれ以上であるべきである。さらに成形粉用には硬質最終段階は50,000ないし1,000,000の範囲の粘度平均分子量を有することが重要である。望ましくは分子量は50,000ないし250,000である。この分子量は最終段階重合の間この分野の公知の方法によつてメルカプタン、ポリメルカプタン及びポリハロゲン化合物を含む連鎖移動剤の使用によつて制御することができる。

透明組成物の製造には屈折率及び／又は段階の粒子大きさを制御することが重要である。かかる重合体の屈折率の制御は異なる単量体の種類の割合のバランスによつて達成され、粒子の大きさの

16

制御は乳化剤の種類及び量、開始剤の種類及び量及び温度のバランスによつてこの分野の技術者によく知られている如く達成することができる。

本発明の望ましい逐次生成重合体は非エラストマー第一段階、第二のエラストマー段階及び最終の比較的硬質段階からなる三段階物質である。しかし少くとも三つのかかる段階が硬質段階、エラストマー段階、硬質段階が逐次存在する限り、本発明は広い範囲において3以上の段階の逐次生成重合物を包含する。このように本発明は交互の硬質及びエラストマー段階のいくつかの中間段階を有する組成物又は異なる割合で異なる単量体又は同じ単量体から重合されたいくつかの初・中間又は最終段階を有する組成物を包含する。

逐次生成重合体は他の硬質熱可塑性プラスチック一般には重合体の最終硬質段階と同じ性質の硬質熱可塑性プラスチックのその衝撃性を変性するための添加剤として使用される。かかる場合重合体は処理性、加工性、分散性において先行技術物質より優れている。タック(tack)及び粘着性のため最終エラストマー段階を有する添加物が硬質熱可塑性プラスチックにブレンドされるとき非常に困難を生ずる。本発明の重合体は粘着でなく又粒子は通常の処理条件で重合しない。このように本発明の重合体は少くとも普通に用いられている意味でのエラストマーの「マスター・バッチ(master batch)」に類似すると考えられる。衝撃耐性を与えるのは逐次生成重合体のエラストマー段階であるので、重合体は硬質熱可塑性プラスチックに開示された割合によつてエラストマー段階の使用割合が与えられるような割合で添加され、又重合体の硬質段階はかかるブレンドの割合を決定する全硬質熱可塑性プラスチックの一部と考えられる。

逐次生成重合体及び硬質熱可塑性プラスチックのブレンド中のエラストマー段階の量はエラストマーの種類、硬質熱可塑性重合体の種類、及び最終生成物の所望物理的性質によつて大きく変化する。一般に加工及び物理的性質の有意なかつ商業的に重要な改良を与えるために成形組成物中に少くとも1.0重量パーセントのエラストマー段階を含有することが望ましい。エラストマー濃度が50重量パーセントを超えて増加するにつれ、組合せの種の物理的性質の逆の影響がある。高エラ



17

ストマー濃度で逆に影響される物理的性質にはモジュラス、硬さ、高温収縮及び透明処方におけるニグリが含まれる。望ましくは、エラストマー段階の含量は成形又は熱成形性組成物の重量の2ないし35パーセントの範囲であり、より望ましくは15ないし35重量パーセントの範囲、最も望ましくはブレンドの20ないし30重量パーセントの範囲に存在することである。全多相逐次生成重合体の熱可塑性プラスチックに対する割合からみると本発明の組成物は熱可塑性プラスチック約10ないし96望ましくは40ないし85重量パーセント及び逐次生成重合体90ないし4望ましくは15ないし65重量パーセントを含む。

多段重合体及び硬質熱可塑性プラスチックのブレンドは公知のいずれの方法によつても達成される。硬質熱可塑性プラスチック又は重合体は硬質熱可塑性プラスチックの製造に用いられる単量体混合物又は単量体—重合体シラップ状混合物中に重合体を懸濁して製造され、これらはともに所望の硬質熱可塑性重合体を生ずる。重合体はキャストイング(casting)混合物中に水又は有機化合物中のエマルジョン、サスペンション又はデイスパージョンの形で入れられることができる。水又は有機化合物はキャストイングの前又は後に除去して硬質熱可塑性プラスチックにすることができ、重合体硬質熱可塑性プラスチックのブレンドは成形用組成物を製造するために押出機、ロールミル又は類似装置中で良分散混合物を形成するため粉砕することができる。重合体及び硬質熱可塑性プラスチックは水又は非水系中のエマルジョン、サスペンション又は溶液中にある間にブレンドされることができ、粒子は水又は有機化合物から凝固、噴霧乾燥又は公知の分離法によつて分離され及び介在する乾燥工程で又はなしにさらに処理される。多段階重合体及び硬質熱可塑性プラスチックの他の便利なブレンド法は硬質熱可塑性プラスチック用の未重合単量体中に比較的乾燥凝固した又は噴霧乾燥した重合体を懸濁させ、単量体がそこに混合しているエラストマーと重合して硬質熱可塑性プラスチックを形成させることによるものである。次いでバルク(bulk)キャストイングは造粒され押出機、ミル又は射出成形装置で加工される。或は又、懸濁した多段重合体を含む単量体混合物は公知技術によつてガラス又は金属板の間

18

でシートにキャスト成形することができる。この方法はグレージング物質を製造するのに望ましい。

本発明のブレンド組成物は又硬質熱可塑性重合体のエマルジョン又はサスペンションを多段重合体エマルジョンと単に混合して製造することができる、これはエマルジョン又はサスペンション中で重合体を製造することによつて達成される。追加の乳化剤又は懸濁剤が新しい粒子を発生させるのに添加することができる。硬質熱可塑性重合体を製造するのに用いられる単量体系は次いで直接サスペンションに添加され重合される。このように多段変性剤及び硬質熱可塑性重合体は同一のエマルジョン又はサスペンション中で製造され、洗滌分離され直接ポットの成形用組成物として処理される。

本発明の組成物の硬質熱可塑性物質はアルキル基が炭素原子1ないし4を有するアルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びそれらの組合せからなるグループから選択された単量体の主要部(例えば50以上ないし100%)望ましくは75ないし100%の単量体混合物から重合されていることに特徴づけられる。変性なしではこの種の硬質熱可塑性重合体は満足な衝撃耐性に欠ける。本明細書における種類及び使用される硬質熱可塑性重合体はアルキル基が炭素原子1ないし4望ましくは1個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びそれらの組合せからなる群から選択された単量体及び物理的性質のよく知られたバランスを与えるための少量、望ましくは0ないし25パーセントの他のモノエチレン性不飽和単量体単位により狭く考えられた重合体でありうる。

アルキルメタクリレートはアルキル基が炭素原子1ないし4を含むものであり、望ましくはアルキルメタクリレートはメチルメタクリレートである。

本明細書において用いられているようにアルキル群には又ブリッジ(bridge)した又はブリッジしていないシクロアルキルが含まれ、一方アリル群にはアラルキル及びアルカリルが含まれる。これらの基はすべて置換又は未置換でありうる。

置換スチレンには $\alpha$ -メチルスチレン、ビニル

19

トルエン、ハロステレン、 $\alpha$ -ブチルスチレン等が含まれる。望ましくはスチレン及び $\alpha$ -メチルスチレンである。

置換アクリロニトリルにはメタクリロニトリル、 $\alpha$ -メチレングルタロニトリル、 $\alpha$ -エチルアクリロニトリル、 $\alpha$ -フェニルアクリロニトリル等が含まれる。望ましくはアクリロニトリル及びメタクリロニトリルである。

これらの硬質熱可塑性プラスチックは多くの一般用には約20℃以上、望ましくは約50℃以上10の熱変形温度を有する。

本発明の適当な硬質熱可塑性プラスチックにはアルキル基が炭素原子1ないし4望ましくは1個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びそれらの組合せからなる群から選択された単量体50以上ないし100パーセント及び他のアルキル及びアリールメタクリレート、アルキル及びアリールアクリレート、アルキル及びアリールアクリルアミド；ハロゲン、アルコキシ、アルキルチオ、シアノアルキル、アミノ、アルキルチオールエステル及び他の置換体、ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルアミド、ビニルケトン、ビニルハライド、ビニリデンハライドの如き置換アルキル及びアリールメタクリレート及びアクリレート、及びオレフィンの如き共重合性モノエチレン性不飽和単量体0ないし50パーセント以下の共重合体、三元重合体（ターポリマー）、及び四元重合体（テトラポリマー）が含まれる。一般には選択された共単量体体系は軟くなるので所望の硬さ特性を保持するためにはより少量が使用される。

ここに特許請求の範囲としているように組成物には生成物を安定化する及び酸化、熱、及び紫外線劣化を抑制する化合物及び物質が含有されるのが通常慣例である。この実施は本発明の範囲に含まれ使用する安定剤は通常インターポリマー（interpolymer）組成及びインターポリマー組成の他物質とのブレンド物に組込まれる。安定剤は組成及び／又は組成がブレンドされる物質が形成される重合工程から最終製品を形成する最後の段階にも含まれることができる。安定剤は物質が保護されることができ前の劣化の促進を防止するためかかる重合体の寿命の早期に含有されるこ

20

とが望ましい。従つて望ましい実施は、もし適合できるなら重合工程に又は重合から得られた重合体エマルジョンに安定剤が含まれることである。

本発明の物質に有用な酸化及び熱安定剤は一般に添加重合体に使用されるものである。これには例えばヒンダード（hindered）フェノール、ヒドロキノン、ホスファイト及びこれらの群の多種の置換物及びそれらの組合せが含まれる。

紫外線安定剤も又添加重合体に一般に使用されるものが使用できる。紫外線安定剤の例には種類の置換されたレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン等が含まれる。

本発明の物質の他の含有物にはステアリン酸、ステアリンアルコール、エイコサノール、及び他の公知の種類の如き潤滑剤、アントラキノン・レッド等の如き有機染料、フタロシアニン・ブルー等の如き有機顔料及びレーキ及び二酸化チタン、硫化カドミウム等の如き無機顔料を含む着色剤、カーボン・ブラック、無定形シリカ、アスベスト、ガラス繊維、炭酸マグネシウム等の如き充填剤及び特殊エクステンダー（extender）、ジオクチルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、炭化水素油等の如き可塑剤が含まれる。

かかる物質の若干についてのみ特に述べたけれども他のものを除外しようとするものではなく、記述は単に例示にすぎず、各種の添加剤は普通であり、この分野でよく知られているように本発明の物質中の含有に等しくよく適合する非常に多くの物質が含まれる。

本発明の物質中のかかる含有はこの分野の通常の技術者によく知られた技術によつて、普通に使用される割合で製造のどの段階でもなされることができる。

本発明の実施のこの分野の技術者の理解に資するために次の操作態様が例示的に示される。特記なき限り部及びパーセントは重量による。実施例において次の略語が使用される：アクリロニトリル（AN）、アリルメタクリレート（ALMA）、ブチルアクリレート（BA）、ブタジエン（Bd）、ブチレングリコールジアクリレート（BDA）、ジアリルマレート（DALM）、ジビニルベンゼン（DVB）、エチルアクリレート（EA）、メチルメタクリレート（MMA）、 $\alpha$ -メチルスチレン

## 21

( $\alpha$ -MeS) 及びスチレン (S.)、斜線(/)は共重合して単一段階を形成する選定された単量体を分けるのに使用され、二重斜線(//)は異なる段階の単量体を分ける。ここに使用された ASTM 法及び VHT 試験はオーエンスの特願昭 45-120560 号 (1970 年 12 月 28 日出願) に与えられている。

## 実施例 1

本実施例は MMA/DALM/BA/BDA/DALM/MMA/EA; 25/0, 06//50/0.1/0.4//24/1 (重量部) 組成の多段逐次生成重合体の製造を例示する。

メチルメタクリレート 2.5 部及びジアルリマレート 0.05 部の充填単量体は乳化剤としてソジウムジオクチルスルホスクシネートを用い、pH を制御するため炭酸カリウムを用いて水中に乳化される。充填単量体は過硫酸カリウムを用いて高温で重合される。ブチルアクリレート 5.0 部、1, 3-ブチレンジグリコールジアクリレート 0.1 部及びジアルリマレート 0.4 部の第二充填単量体が次いで予め形成された重合体エマルジョンに添加され、新しい粒子の有意数の形成を防止するため添加石鹼量を制御して過硫酸カリウムを用いて高温で重合される。次いでメチルメタクリレート 2.4 部及びエチルアクリレート 1.0 部の第三充填単量体が上記重合体エマルジョンに添加され高温で過硫酸カリウムを用いて重合され、この間添加石鹼量は新粒子の有意数の形成を防止するため制御される。硬質ポリ (メチルメタクリレート) 相の分子量を制御するため連鎖移動剤が添加されうる。重合体は凝結又は望ましくは噴霧乾燥によつて分離される。

この硬質コア熱可塑性物質はポリ (メチルメタクリレート) 成形用粉末ペレット (MMA/EA =

## 22

96/4) 50% と熔融温度 300°C、ダイ圧力 850 psig で押出機中のブレンドによりブレンドされ、エラストマー 25.1% を含有する半透明、硬質熱可塑性プラスチックを与える。次いで試験片はブレンドから射出成形される。曲げ弾性率 (flexural modulus) 190000 psi; アイゾットノッチ付衝撃値 0.84 ft. lb/inノッチ (23°C); 0.66 ft. lb/inノッチ (0°C) 及び 0.59 ft. lb/inノッチ (-18°C) (すべて 1/4 インチで測定); 23°C で全白色光透過 37%、ヘイズ 62%、0°C 及び 70°C で又は 80 インチ・ポンドで衝撃されたときにこの両者の変化は 5% 以下である。ペレットはシートに押出され上に示したと同じ性質を有する清澄半透明シートを与える。

## 実施例 2-7

一連の多段逐次生成インターポリマーが本発明のヘイズ耐性・高衝撃硬質熱可塑性プラスチックを例示するために製造されている。硬質熱可塑性重合体とのインターポリマーのブレンドにおける最終硬質段階の量の影響を示すために組成が変化されている。実施例 1 の手順に従つて 6 種の異なる組成物が製造され試験されている。結果は第 I 表に報告されている。第 I 表にはオーエンス (Owens) の方法 (特願昭 45-120560 号) によつて製造された硬質熱可塑性重合体の硬質コア (第一段) のない 2 段階インターポリマーのブレンドの試験データも含まれている。第 I 表のデータから最終硬質段階の 10% 以上を有する硬質コアインターポリマーは硬質コアなしで製造された物質より優れ、又最終硬質段階 10% 又はそれ以下を有する多段逐次製造物質より優れていることが明らかである。

第 I 表

## 硬質熱可塑性プラスチック 曲げ弾性率

## 硬質コア熱可塑性物質

23

実施例	組成	MMA/ALMA/BA/S/ALMA/MMA/EA	重量%	MMA/EA=製造	$\bar{M}_v \times 10^{-3}$	重量%	psi	アイゾット#	ストレス 白化	バック クレンジング	ヘイズ%		
											0℃		
											0℃	23℃	70℃
2	30/006/405/95/10/192/08		50	96/4エマルジョン	110	25.2	179	1.14	60	100	63	6.0	6.5
3	37.5/0075/385/9/095/144/06		52.6	96/4 /レク	120	25.2	-	0.80	80	120	52	5.0	5.7
4	40/008/405/95/10/96/04		50	96/4 /レク	120	25.2	-	0.33	40	80			
5	42.5/0085/425/10/105/48/02		50	96/4 /レク	120	26.5	-	0.25	30	60			
6	MMA/ALMA/BA/S/ALMA=		50	96/4 /レク	120	27.7	-	0.15	-	-			
	45/009/4455/1045/1.1												
7	MMA/ALMA/BA/S/BDA/ALMA/MMA/625		62.5	96/4 /レク	120	25.2	210	0.80	60	120			
	EA=												
	30/006/324/7.6/02/04/288/1.2												
	BA/S/HPMA/BDA/ALMA/MMA/MA		42.9	96/4 /レク	155	30	210	0.70	10	60	123	3.9	11.2
	56.4/12.6/1.0/0.35/0.14/285/1.5												

24

# 1/4" ノツチ付、アイゾット衝撃値 ft.lb/in ノツチ

25

## 実施例 8

MMA/ALMA/BA/S/BDA/ALMA/MMA/EA=30/0.1/33/7/0.1/0.7/28.5/5/1.5の組成の重合体を含有するエマルジョンが実施例1の手順によつて製造される。エマルジョンは水100部当り塩化カルシウム2部を含有する急速に攪拌されている水溶液10部にエマルジョン1部を注加して凝固される。コアギュラムは水で洗滌され乾燥される。次いで乾燥した多段逐次重合した重合体(6.2.5部)が押出機中で実施例1の硬質熱可塑性プラスチック37.5部とブレンドされ押出物はペレットに切断される;試験片はペレットから射出成形される。ブレンド物の物理的性質は次の如くである。

曲げ弾性率 210000 psi  
アイゾット衝撃値 0.85 ft. lb/in  
(1/4" バー、23℃) ノツチ

この物質は80インチ・ポンドの力を有する投射物で衝撃を与えたとき永久白化は示さない。

## 実施例 9

MMA/DALM/BA/S/DALM/MMA/EA=20/0.05/41/9/1.0/28.8/1.2の組成の多段逐次生成重合体はエマルジョン中で製造され、これは分子量150000 MMA/EA=96/4 共重合体を含有する等量のエマルジョンとブレンドされる。エマルジョン・ブレンド物は噴霧乾燥されて粉末を与えこれはロール・ミルで熔融される。ロール・ミルからの物質は、スラブ(slab)に圧縮成形される。物理的性質は次の如くである。

曲げ弾性率 200000 psi  
アイゾット衝撃値 0.75 ft. lb/in/ノツチ  
(1/4" バー、23℃)

この物質は全白色光の88%を透過し、23℃で6.0%ヘイズ、0℃で6.3%ヘイズ、70℃で6.5%ヘイズ及び72時間50℃で相対湿度100%に曝露して7.2%ヘイズを有した。60インチポンドの適用力で永久ストレス白化は示さない。

## 実施例 10

MMA/1,3-ブチレン グリコール ジメタクリレート/DALM/2-エチルヘキシルアクリレート/S/ALMA/MMA/EA=37.5/0.4/0.1/38.5/9/1.4/14.4/0.6の組成の多段逐次製造熱可塑性重合体は実施例1の手順で製造される。インターポリマー・ラテックスは25%のエラス

26

トマー段階を含有するブレンドを与えるために昇圧に維持したスターブド・スクリュウ(starved - screw)脱揮発物押出機中の熔融した実施例1の硬質熱可塑性プラスチックに直接添加される。水はブレンド物から液相に除去される。少量の残留水分及び未重合単量体は押出機のバレル(barrel)から減圧下にベントされる。ブレンド物はダイから押出され造粒成形粉を与えるために切断される。

次いでスラブに成形されたものは次の性質を有する。

曲げ弾性率 185000 psi  
アイゾット衝撃値 0.77 ft. lbs/in  
(1/4" バー、23℃) ノツチ

DTUFL(264 psi) 80℃  
TWLT 87.5%  
ヘイズ 5.0%(23℃)  
5.2%(0℃)  
5.7%(70℃)

20 ストレス白化 無視可能(適用力 80インチ・ポンド)

押出機中のブレンド物はシート・ダイを通して押出され、磨きロールを通して次の性質を有する厚み1/8"のシートを与える。

曲げ弾性率 190000 psi  
アイゾット衝撃値 1.1 ft. lbs/in ノツチ  
(1/8バー、23℃)

TWLT 89.5%  
ヘイズ(23℃) 3.7%

DTUFL(264 psi) 8.2℃

窓枠に取付けたシートは投石によつて破壊も永久ストレス白化も示さない。

## 実施例 11

S/ALMA/Bd/S/ALMA/S=25/0.1/35/15/0.5/25の組成の多段逐次生成重合体は実施例1の手順で製造されている。熱可塑性プラスチック・エラストマー含有重合体は噴霧乾燥で分離されエラストマー相20重量パーセント濃度を与えるためロール・ミルでポリスチレン粒子とブレンドされ、ブレンド物は次の性質のスラブに圧縮成形される。

曲げ弾性率 250000 psi  
アイゾット衝撃値 0.8 ft. lb/in ノツチ  
(1/4" バー、23℃)

27

ビカー軟化温度 200°F

この物質は23°Cで10%ヘイズの清澄であり、これは0°C又は70°Cで評価量の変化がない。70インチ・ポンドの適用力でストレス白化がない。

## 実施例 12

MMA/ALMA/イソブチル アクリレート/  
ALMA/MMA/S=30/0.06/40/0.8/26/4  
の組成の多段逐次製造熱可塑性重合体は実施例2  
の手順で粉末として製造される。粉末(50部)10  
は分子量125000のMMA/S=65/35 共重  
合体50部とロール・ミルでブレンドされ、ブレ  
ンド物は圧縮成形され、弾性率200000、アイ  
ゾット・ノッチ付衝撃値1.0 ft. lb/in ノッ  
チ(1/8" バー)、ビカー軟化温度190°Fの15  
半透明スラブを与える。この物質は80インチ・  
ポンドの力で衝撃されたときヘイズの永久上昇は  
示さず、60インチ・ポンドの力で衝撃されたとき  
に顔料充填試料は色の永久変化を示さない。

## 実施例 13

本実施例はMMA/ALMA/Bd/ALMA/MMA/  
ALMA/S/AN=30/0.06/40/0.2/10/0.1/  
14/6の組成の多段逐次製造重合体の製造を例示  
する。メチルメタクリレート30部及びアリルメ  
タクリレート0.06部の充填単量体は乳化剤とし25  
てソジウムドデシルベンゼンスルホネートを使用  
して水に乳化される。開始剤として過硫酸ナトリ  
ウムを使用し高温で重合される。第二段階は第一  
段階の存在下にソジウムホルムアルデヒドスルホ  
キシレート0.12部及び乳化剤4部を添加し次い30  
でブタジエン40部及びアリル・メタクリレート  
0.2部及びクメンヒドロペルオキシド0.24部の  
混合物を徐々に添加して重合される。第三段階は  
初めの2段階の存在下に過硫酸ナトリウム、メチ  
ルメタクリレート10部及びアリルメタクリレー  
ト0.1部を、新しい粒子の有意数の生成を防止す  
るために加えるソジウムドデシルベンゼンスルホ  
ネートの量を制御しながら添加して重合される。  
第四段階は次いで先行した3段階の上に高温で、  
スチレン14部及びアクリロニトリル6部の混合40  
物を、新しい粒子の有意数の生成を防止するため  
に加えるソジウムドデシルベンゼンスルホネート  
の量を制御しながら過硫酸ナトリウムで重合され  
る。重合体はエマルジョン100部を塩化カルシ

28

ウム10部を含有する水500部に混合物を攪拌  
しながら注加し、コアギュラムを洗浄乾燥して粉  
末として分離される。エラストマーを含有する重  
合体粉末(40部)はS/AN=70/30の共  
5 重合体60部とロール・ミルでブレンドされる。  
ブレンド物は圧縮成形され、アイゾット衝撃値  
(ノッチ付)(1/8" バー)3.5 ft. lb/in  
ノッチ及びビカー温度200°Fを有する不透明ス  
ラブを与える。顔料充填試料は80インチ・ポ  
ンドの力をうけたとき永久色変のないことを示す。

## 実施例 14

MMA/ALMA/BA/ALMA/S/AN=30/0.1/  
40/1.0/28/12の組成の多段逐次生成重合体  
粉末は実施例2の手順で製造分離される。インタ  
ポリマー粉末はB/AN=68/32の共重合体  
とロール・ミルでブレンドされ、ブレンド物は次  
の性質の不透明スラブに成形される。

アイゾット・ノッチ 1.1 ft. lb/in ノッチ  
付衝撃値

(1/8" バー)

ビカー軟化温度 200°F

引張りヤング率 350000 psi

顔料充填試料は60インチ・ポンドの力で衝撃  
を与えて永久色変を示さない。

## 実施例 15

本実施例はS/AN/ALMA/BA/ALMA/S/  
ALMA/BA/ALMA/S/AN=14/6/0.04/25  
/0.5/10/0.3/25/0.75/14/6の組成の5段  
階逐次製造熱可塑性インタポリマーの製造を例示  
する。

スチレン14部、アクリロニトリル6部及びア  
リルメタクリレート0.04部の充填単量体はソジ  
ウムジオクチルスルホスクシネートを乳化剤に用  
い、pHを制御するため過硫酸ナトリウムを用い  
て水中に乳化される。充填単量体は高温で過硫酸  
ナトリウムを用いて重合される。次いでブチルア  
クリレート25部及びアリルメタクリレート0.5  
部の第二充填単量体は予め重合した重合体エマル  
ジョンに添加され、過硫酸ナトリウムを用いて高  
温で新粒子の有意数の生成を防止するために加え  
られる乳化剤の量を制御して重合される。次いで  
この重合手順はスチレン10部及びアリルメタク  
リレート0.3部の第三の単量体充填、ブチルアク  
リレート25部及びアリルメタクリレート0.75



29

部の第四の単量体充填及び最後にスチレン14部及びアクリロニトリル6部の第五の単量体充填で繰返される。5段階逐次製造重合体40%を含有するエマルジョン50部にS/AN=70/30の共重合体40%を含有するエマルジョン1200部が添加される。エマルジョン・ブレンダーは急激に攪拌された塩化カルシウムの2%水溶液5容量にブレンダー1容量を注加して凝固される。約14.7%のエラストマーを含有する分離した熱可塑性プラスチックは水で洗浄され真空で乾燥され、ダイを通して厚み約1/8"のシートに押出される。物理的性質は次の如くである。

曲げ弾性率	250000 psi
アイゾット衝撃値	4 ft.lb/in ノツチ (ノツチ付1/8" バー)
DTUFL(264psi)	180°F
TWLT	85%
ヘイズ	12%

ヘイズ値は低又は高温で事実上不変化であり、試験片が7フィート・ポンドの力を受けたとき永久変化は受けない。

## 実施例 16

実施例2の手順で製造分離されたMMA/S/AN/ALMA/Bd/S/DALM/MMA/S/AN=12.25/12.25/10.5/0.1/33/12/0.5/7/7/6の組成の3段階逐次生成インターポリマー(30部)がMMA/S/AN=35/35/30の三元重合体70部とロール・ミルでブレンダーされる。約13.5%のエラストマーを含有するブレンダー物は次の性質の清澄なスラブに圧縮成形される。

曲げ弾性率	270000 psi
アイゾット衝撃値	4.5 ft.lb/in ノツチ (1/8" バー、23℃)
DTUFL	80℃
TWLT	86%
ヘイズ	11%

ヘイズは0℃及び70℃で変らない。試験片が80インチ・ポンドの力を受けてヘイズの永久増加はない。

## 実施例 17

MMA/αMeS/ALMA/BA/ALMA/MMA/α-MeS/ALMA/BA/ALMA/MMA/α-MeS/EA=15/5/0.05/20/0.6/15/5/0.4/20/0.6/14/5/1の組成の5段階逐次生成インター

30

ポリマーは実施例pの手順によつてエマルジョン中に製造される。5段階逐次生成インターポリマー40%を含有するエマルジョン500部にMMA/S/EA=74/25/1の組成の三元重合体40%を含有するエマルジョン500部が添加される。エマルジョン・ブレンダーは噴霧乾燥され、噴霧乾燥された粉末は可溶性物質を除去するため水で洗浄され、次いで粉末は乾燥され、次の性質を有する厚み約1/8"のシートに押出される。

アイゾット衝撃値	1.3 ft.lb/in ノツチ (1/8" バー、23℃)
DTUFL	90℃
TWLT	87%
ヘイズ	11%

15 ヘイズは高又は低温で事実上不変化がなく、試験片が70インチ・ポンドの力を受けたとき永久増加は受けない。

## 実施例 18

MMA/S/ALMA/BA/ALMA/MMA/S/ALMA/BA/ALMA/AN/S=10/10/0.05/25/0.75/5/5/0.2/25/0.75/14/6の組成の5段階逐次生成インターポリマーは実施例9の手順によつてエマルジン中に製造される。40%の5段階逐次生成ポリマーを含有するエマルジョン250部に40部のAN/S=70/30共重合体を含有するエマルジョン750部が添加され、エマルジョン・ブレンダーは噴霧乾燥されて粉末を与え、これはロール・ミルで粉碎され次いで次の性質の清澄なスラブに圧縮成形される。

アイゾット衝撃値	1.1 ft.lb/in ノツチ (1/8" バー、23℃)
ビカー軟化温度	85℃
TWLT	85%
ヘイズ	15%

35 試験片が70インチ・ポンドの力を受けてもヘイズには永久増加はなかつた。

## 実施例 19

噴霧乾燥した実施例10の硬質コア熱可塑性物質50部及び1-ブチルペルオキシビバレート

40 0.35部及びアゾービスイソブチロニトリル0.4部を含有するメチルメタクリレート50部が非加熱、2ロール、ラバー・ミルで5分間ブレンダーさえる。次いでシートは金属シートの間で加圧下に究極温度130℃まで重合される。シートは

31

アイゾット・ノツチ付衝撃値(1/4")、0.8 ft.lb/in ノツチ、曲げ弾性率200000 psiを有し、投石によつて衝撃を与えたときストレス白化を示さない。ヘイズは24℃で6%であり、50℃で水中浸漬12日で事実上変化がない。5  
実施例 20

MMA/ALMA/BA/S/ALMA/MMA/EA=30/0.06/32.4/7.6/0.8/28.8/1.2の組成の3段階逐次生成熱可塑性インターポリマーは実施例1に用いた方法でエマルジョン中に製造される。10  
ラテックスの一部はMMA/EA/タードDM=96/4/0.5の共重合体エマルジョンとエラストマー段階25%を含有するブレンドを与えるようにブレンドされ、エマルジョン・ブレンドは噴霧乾燥される。噴霧乾燥された粉末は2ロール、15  
ラバー・ミルで425下で5分間粉碎され次いでシートが圧縮成形され試験される。結果は次表に実施例Aとして示される。

インターポリマーエマルジョンの一部は噴霧乾燥されインターポリマー粉末45部はメチル・メ20  
タクリレート55部、ターブチルペルオキシビバレート0.75部及びアゾービス・イソブチロニトリル0.02部の混合物中に非加熱の2ロール、ラ  
バー・ミルで懸濁される。次いで混合物はクロムメツキ鋼板の間で高温で重合され、18%のエラ25  
ストマー段階を含有するシートを与えこれは試験される結果は次表に実施例Bとして示される。

次の手順は本発明の範囲にない組成物の製造を例示する。

MMA/ALMA/BA/S/ALMA=30  
45/0.09/44.55/10.55/1.1の組成の2段階インターポリマーは実施例1の方法で第三段階を省略してエマルジョン中に製造さえる。エマルジョンは噴霧乾燥され、噴霧乾燥されたイ  
ンターポリマー45部はメチルメタクリレート単35  
量体55部、ターブチルペルオキシイソブチレート0.175部及びアゾービス・イソブチロニトリル0.02部の混合物中に非加熱のロール・ミルで  
粉碎して懸濁される。次いで混合物は25%のエ  
ラストマー段階含有するシートを与えるようにク40  
ロム・メツキ鋼板の間で高温で重合され試験される。結果は次表に実施例Cとして示される。

2段階インターポリマー50部はMMA/EA=96/4の成形粉ペレット50部と2ロール、

32

ラバー・ミルでブレンドされ、ブレンド物はシートに圧縮成形され試験される。結果は実施例Dとして示される。

	エラストマー 段階 (%)	アイゾット・ノツ チ付 衝撃値	永久ストレス 白化のインチ・ ポンド
A	25	1.06	80
B	18	0.85	60
C	25	0.97	15
D	27.5	0.15	10

これらのデータは組成物Cが妥当なアイゾット衝撃値を有するが低いストレスでひどくストレス白化することを示す。硬質熱可塑性プラスチックとの硬質最終段階を欠いた2段階インターポリマーのブレンド(組成物D)はアイゾット衝撃値が乏しく、低いストレスでストレス白化する。

本発明の実施態様を以下述べる。

1 炭素原子1ないし4を有するアルキル基を有するアルキルメタアクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びこれらの組合せから選択された単量体の硬質熱可塑性重合体又は少くとも一つのこれらの単量体の50重量パーセント以上及び少くとも一つの共重合性モノエチレン性不飽和単量体の重合体を約10ないし96重量パーセント及び(A)上記硬質熱可塑性重合体にのべた単量体80ないし100重量パーセント、共重合性多官能の架橋性単量体0ないし10重量パーセント及び $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はジカルボン酸のアリル、メタリル又はクロチルエステルでありうる共重合性グラフトする単量体0ないし10重量パーセントよりなる単量体混合物から重合せられた、25℃以上のガラス転位温度を有する非エラストマーの比較的硬い第一段階、(B)第一段階を含有する生成物の存在下にブタジエン、置換ブタジエン、アルキル基が炭素原子1ないし8を有するアルキルアクリレート又はそれらの混合物50ないし99.9重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体0ないし49.9重量パーセント、共重合性多官能架橋性単量体0ないし5.0重量パーセント及び共重合性の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン又は

33

- ジカルボン酸のアリル、メタリル又はクロチルエステル0.05ないし5.0重量パーセントよりなる単量体混合物から重合された中間のエラストマー段階、このエラストマー段階はさらにもし第一段階を含む生成物の不存在下に単量体が5重合されると25℃又はそれ以下のガラス転移温度を示し、(C)該第一及び該中間段階を含有する生成物の存在下に上記硬質熱可塑性重合体に述べた単量体混合物の単量体から重合された最終段階、その最終段階はさらに、もし単量体が10第一及び中間段階を含有する生成物の不存在下に重合されると25℃以上のガラス転移温度を示すことを特徴とする多段逐次製造重合体90ないし4重量パーセントのブレンドよりなる熱可塑性物質。
- 2 多段逐次製造重合体が、(A)が10ないし40重量パーセント、(B)が20ないし60重量パーセント及び(C)が10ないし70重量パーセント(パーセントはすべて3段階重合体の全重量を基準にしている。)であることを特徴とする上記1記載の組成物。
- 3 多段、逐次製造重合体が、(A)が20ないし40重量パーセント、(B)が30ないし50重量パーセント及び(C)が15ないし50重量パーセント(パーセントはすべて3段階重合体の全重量を基準にしている。)であることを特徴とする上記1記載の組成物。
- 4 多段、逐次製造重合体が、メチルメタクリレート100重量パーセントよりなる単量体混合物から重合された非エラストマー硬質第一段階30であることを特徴とする上記1記載の組成物。
- 5 多段重合体がアルキルメタクリレート99.5ないし98重量パーセント及び共重合性多官能架橋性単量体0.5ないし2.0重量パーセントの単量体混合物から重合された第一段階であること35とを特徴とする上記1記載の組成物。
- 6 重合体がアルキルメタクリレート98ないし99.8重量パーセント及び共重合性 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はジカルボン酸のアリル、メタリル又はクロチルエステル0.2ないし2.0重量40パーセントから重合された第一段階であることを特徴とする上記1記載の組成物。
- 7 共重合性エステルがアリルメタクリレートである上記6の記載の共重合体。

34

- 8 多段重合体がアルキルアクリレート70ないし99.5重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体10ないし25重量パーセント、架橋性単量体0ないし5重量パーセント及び共重合性 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はジカルボン酸のアリル、メタリル又はクロチルエステル0.5ないし5.0重量パーセントの単量体混合物から重合された中間、エラストマー段階(B)であることを特徴とする上記1記載の方法。
- 9 多段重合体がブチルアクリレート、1, 3-ブチレンジグリコールジアクリレート及びジアリルマレエートの単量体混合物から重合された中間段階(B)であることを特徴とする上記8記載の方法。
- 15 10 多段重合体がアルキルアクリレート70ないし99.5重量パーセント、共重合性モノエチレン性不飽和単量体10ないし25重量パーセント及び共重合性 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はジカルボン酸のアリル、メタリル又はクロチルエステル0.5ないし5.0重量パーセントの単量体混合物から重合された中間、エラストマー段階(B)であることを特徴とする上記6記載の組成物。
- 11 多段重合体がブチルアクリレート、スチレン及びアリルメタクリレートの単量体混合物から重合された中間段階Bであることを特徴とする上記8記載の組成物。
- 12 多段重合体がメチルメタクリレート90ないし99.5重量パーセント及びアルキルアクリレート0.5ないし10重量パーセントの混合物から重合された最終硬質段階(C)であることを特徴とする上記1記載の組成物。
- 13 (C)がメチルメタクリレート及びエチルアクリレートの混合物から重合されている上記12記載の組成物。
- 14 多段重合体がメチルメタクリレート90ないし99.5重量パーセント及びアルキルアクリレート0.5ないし10重量パーセントの混合物から重合されている最終硬質段階(C)であることを特徴とする上記10記載の組成物。
- 15 ブレンド物がアルキルメタクリレート50以上ないし100重量パーセントの硬質熱可塑性重合体よりなる上記1記載の組成物。
- 16 ブレンド物がアルキルメタクリレート70な

35

- いし 100 重量パーセントの硬質熱可塑性重合  
体よりなる上記 14 記載の組成物。
- 17 ブレンド物がスチレン 50 以上ないし 100  
重量パーセントの硬質熱可塑性重合体よりなる  
上記 1 記載の組成物。
- 18 ブレンド物がアクリロニトリル 50 以上ない  
し 100 重量パーセントの硬質熱可塑性重合体

36

- よりなる上記 1 記載の組成物。
- 19 事実上、上記 16 記載の熱可塑性組成物より  
なる成形組成物。
- 20 上記 16 記載の熱可塑性組成物から製造され  
たシート。
- 21 上記 16 記載の熱可塑性組成物から製造され  
たグレージング (glazing) 物質。